

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-088075

(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl.

C09J 5/02

C09J161/06

C09J163/00

(21)Application number : 08-267842

(71)Applicant : TAOKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 17.09.1996

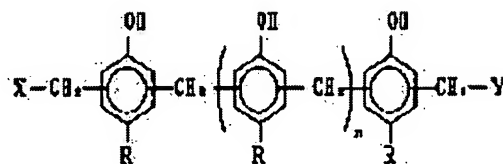
(72)Inventor : NOGUCHI KENJI
OHASHI KOICHI

(54) PRIMER FOR BONDING SYNTHETIC RESIN AND BONDING METHOD THEREWITH

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a bonding method whereby troublesome pretreatment works are cut down and a high adhesive strength can be obtd. by using a primer contg. a specific compd. and an org. solvent.

SOLUTION: This primer contains a compd. represented by the formula (R is H, halogen, or a 1-10C linear or branched aliph. hydrocarbon group; X and Y are each halogen or hydroxyl provided they are not simultaneously hydroxyl; and n is 0-30), and this method uses the primer. In bonding a nylon resin with an epoxy resin adhesive, the surface of the nylon resin is treated with a primer contg. the compd. represented by the formula and the solvent before being bonded. The compd. is produced by condensing a phenol and formaldehyde in the presence of an alkali catalyst (e.g. caustic soda) and halogenating terminal methylol groups of the resultant resol resin with a halogenating agent. The solvent is pref. ethyl acetate or tetrahydrofuran(THF).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-88075

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 J 5/02
161/06
163/00

識別記号

F I

C 0 9 J 5/02
161/06
163/00

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-267842

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月17日

(71) 出願人 000216243

田岡化学工業株式会社
大阪府大阪市淀川区西三国4丁目2番11号

(72) 発明者 野口 健二

大阪市淀川区西三国4丁目2番11号 田岡
化学工業株式会社内

(72) 発明者 大橋 紘一

大阪市淀川区西三国4丁目2番11号 田岡
化学工業株式会社内

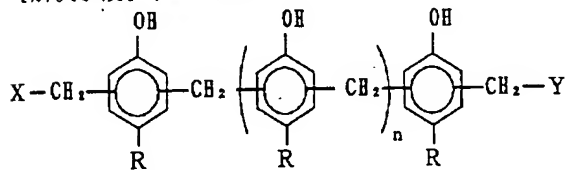
(54) 【発明の名称】 合成樹脂接着用プライマー及びそれを用いる接着

方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、上記問題点である前処理作業の煩雑な作業を低減し、しかも高い接着強度が得られる接着方法を提供することにある。

【解決手段】 下記一般式 (1)



(1)

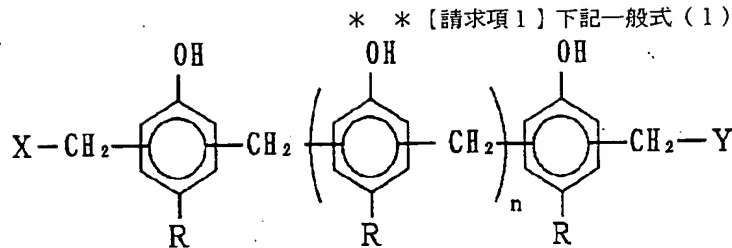
(式中、Rは 水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～10からなる直鎖又は分枝脂肪族炭化水素基であり、X及びYは独立にハロゲン原子又はヒドロキシ基を表し、X及びYが同時にヒドロキシ基である場合を除く。nは0～30の整数である。)で示される化合物と、有機溶剤を含むことを特徴とする合成樹脂接着用プライマー。

(2)

1

2

【特許請求の範囲】



(1)

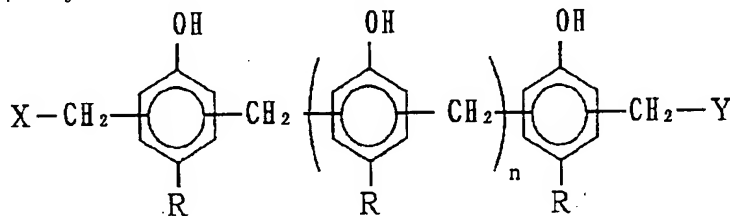
(式中、Rは 水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～10からなる直鎖又は分枝脂肪族炭化水素基であり、X及びYは独立にハロゲン原子又はヒドロキシ基を表し、X及びYが同時にヒドロキシ基である場合を除く。nは0～30の整数である。)で示される化合物と、有機溶剤とを含むことを特徴とする合成樹脂接着用プライマー。

【請求項2】合成樹脂がナイロンである請求項1に記載の合成樹脂接着用プライマー。

※【請求項3】接着剤として、エポキシ樹脂系接着剤を用いる請求項1又は請求項2のいずれかに記載の合成樹脂接着用プライマー。

【請求項4】エポキシ樹脂系接着剤が、ポリアミド硬化型エポキシ接着剤である請求項3に記載の合成樹脂接着用プライマー。

【請求項5】エポキシ樹脂系接着剤を用いてナイロン樹脂を接着するに際し、予めナイロン樹脂表面を下記一般式(1)



(1)

(式中、Rは 水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～10からなる直鎖又は分枝脂肪族炭化水素基であり、X及びYは独立にハロゲン原子又はヒドロキシ基を表し、X及びYが同時にヒドロキシ基である場合を除く。nは0～30の整数である。)で示される化合物を有機溶剤に溶解したプライマー溶液で処理することを特徴とする接着方法。

【請求項6】エポキシ樹脂系接着剤が、ポリアミド硬化型エポキシ接着剤である請求項5に記載の接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、合成樹脂、特にナイロン樹脂の接着に好適なプライマー及びそれを用いる接着方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ナイロン繊維や樹脂の接着方法としては、ナイロン繊維とゴムの接着にレゾルシン-ホルマリン-ゴムラテックスを用いて150℃以上の処理温度で

接着させる方法、レゾルシン、ギ酸、フェノール、メタノール等のナイロン繊維用溶剤を用い、100℃以上で加熱圧着させる共セメント方法あるいはナイロン樹脂相互を樹脂の融点以上、たとえば200℃以上で溶融し接着させる溶融接着方法等があり、それぞれの特徴を生かしながら接着作業を行っている。

【0003】また、これらの接着に先立ち、ナイロン樹脂等の接着性を向上させるべく、その接着界面の表面を処理する方法として、溶融金属ナトリウム、コロナ放電、グロー放電放射線、プラズマ照射、紫外線、火炎照射や塩酸、硫酸等を用いた種々の処理方法が行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述の各接着方法は、接着効果を得るために極めて煩雑な操作が必要であり、確実な効果を得るには熟練を要するばかりでなく、接着強度も低いという問題点があった。本発明の課題は、上記問題点である前処理作業の煩雑な作業

を低減し、しかも高い接着強度が得られる接着方法を提
供することにある。

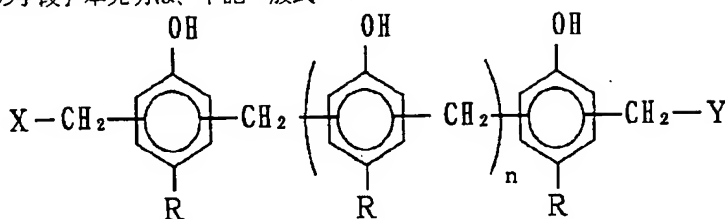
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式 *

* (1)

【0006】

【化-1】



(1)

【0007】(式中、Rは 水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~10からなる直鎖又は分枝脂肪族炭化水素基であり、X及びYは独立にハロゲン原子又はヒドロキシ基を表し、X及びYが同時にヒドロキシ基である場合を除く。nは0~30の整数である。)

【0008】で示される化合物と、有機溶剤とを含むことを特徴とする合成樹脂接着用プライマー及びそれを用いる接着方法である。

【0009】また、本発明は、エポキシ樹脂系接着剤を用いてナイロン樹脂を接着するに際し、予めナイロン樹脂表面を前記一般式(1)で示される化合物と、有機溶剤とを含むプライマーにより処理し、接着させる接着方法である。本発明の特徴は、前記一般式(1)で示される化合物、すなわちハロゲン化アルキルフェノール・ホルムアルデヒド縮合物を用いることにある。

【0010】本発明に適用される接着剤としては、特にエポキシ樹脂系接着剤が好適に用いられ、これらエポキシ樹脂系接着剤としては、特に主剤と硬化剤とからなる二液型エポキシ樹脂系接着剤であり、具体的には、変性ポリアミン硬化型エポキシ樹脂系接着剤、ポリチオール型エポキシ樹脂系接着剤、ポリアミド硬化型エポキシ樹脂系接着剤等が挙げられる。中でもポリアミド硬化型エポキシ樹脂系接着剤が本発明に好ましく用いられる。このようなエポキシ樹脂系接着剤の具体例としては、テクノダインHT-12、テクノダインL-6(田岡化学工業株式会社製)、セメダインEP-007(セメダイン株式会社製)、ボンドEセットM(コニシ株式会社製)等が挙げられる。

【0011】本発明に適用される合成樹脂としては、種々のポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂が挙げられるが、特にナイロン樹脂に好ましく適用され、具体的には、例えば、ポリアミド硬化型エポキシ系接着剤を用いても未だ接着力が充分に得られない6-ナイロン、6,6-ナイロン、10-ナイロン、12-ナイロン等に好適に用いられる。

【0012】本発明に用いられる一般式(1)で示される化合物は、次の方法によって製造される。例えば、フェノール類と、ホルムアルデヒド(ホルマリン)とを苛性ソーダ又は苛性カリ等のアルカリ触媒の存在下に縮合してレゾール樹脂を製造し、末端のメチロール基(-CH₂OH)をハロゲン化剤、例えば塩酸、臭化水素酸等で通常の方法でハロゲン化して得られる。

【0013】ここで用いられるフェノール類としては、例えば、フェノール又はクレゾール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、アミルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール等のアルキルフェノール、レゾルシノール、クロルフェノール等が挙げられるが、これらに限定されるものでなく、これらフェノール類を2種以上を共縮合させていてもよい。

【0014】本発明のプライマー組成物に含まれる有機溶剤としては、具体的には酢酸エチル及びテトラヒドロフラン(THF)が好ましいが、一般式(1)で示される化合物が溶解出来ればいずれの有機溶剤でも使用可能で、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール(IPA)、ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、シクロヘキサノン、ジオキサン、トルエン等が挙げられ、これらは2種以上を混合して用いても何ら差し支えない。

【0015】ここで一般式(1)で示される化合物のプライマー組成物中の好適な濃度範囲は、0.1~20重量%であり、特に0.5~10重量%が好ましい。

【0016】本発明の合成樹脂接着用プライマーには、従来公知の表面処理用プライマーとして知られる化合物、例えばレゾルシノール・ホルムアルデヒド縮合物、フェノール、レゾルシノール、ピロガロール、安息香酸、p-トルエンスルホン酸等他の添加剤を一般式

(1)で示される化合物に対して5~50重量%程度併用してもよい。特に本発明者らは、前記一般式(1)で

示される化合物とピロガロールとを併用することにより、より好ましい接着性能が得られることを見出した。

【0017】

【発明の効果】本発明によれば、特にナイロン樹脂の接着において、従来の問題点である前処理作業の煩雑な作業を低減し、しかも高い接着強度が得られるという優れた効果を奏する。

【0018】

【実施例】以下、実施例及び比較例により、本発明を更に詳しく説明する。

【0019】製造例1（一般式(1)の化合物の製造例）

攪拌器、冷却管、ジーンスターク水分離器の付いた内容積500mlの底排型四つ口フラスコにt-ブチルフェノール75g（0.5モル）、37%ホルマリン81g（1モル）を仕込み、加熱攪拌下に均一に溶解する。次いで47%苛性ソーダ4g（0.047モル）を徐々に滴下し、80~90℃で約3時間反応する。その後35%塩酸5.2g（0.05モル）を添加して反応を停止する。次いでトルエン100g、水100gを加えて加熱下に水洗し、静置して水層を分離する。水洗を2回繰り返して樹脂液を得る。次いで水分離器を使用してトルエン-水共沸下に樹脂液から水を溜去する。水が溜出しなくなったら47%臭化水素水12g（0.07モル）を加え再度共沸下に脱水を続け8~9gの生成水を回収する。得られた樹脂液から常圧下及び減圧下にトルエンを溜去し、臭素化樹脂（P-1）を81g得た。

【0020】製造例2（一般式(1)の化合物の製造例）

製造例1と同様にして、t-ブチルフェノールに代えてp-オクチルフェノール103g（0.5モル）と37%ホルマリン81g（1モル）を47%苛性ソーダ4g（0.047モル）存在下に反応し、塩酸で中和後水洗、脱水、臭素化、脱トルエンして臭素化樹脂（P-*

テクノダイン L-6

混合比

主剤/硬化剤=100/50

テクノダイン HT-12

" 100/30

【0026】なおまた、表-1中の記号は次の通りの意味を有する。

*1 クッキーロール201；アルキルフェノール・ホルムアルデヒド縮合物（田岡化学工業株式会社製）

*2 THF；テトラヒドロフラン

*3 MEK；メチルエチルケトン

*4 IPA；イソプロピルアルコール

*2)を109g得た。

【0021】実施例1~5、比較例1~2

製造例1及び2で得た化合物P-1及びP-2を表-1に示す溶剤を用いて常温で溶解してプライマーを調整した。6-ナイロン試験片（日本テストパネル社製 2.5×25×100mmサイズ）の表面に調整済のプライマーを刷毛にて塗布し、100℃、30分間温風循環式乾燥器内で乾燥した。このプライマーを塗布した6-ナイロン試験片を用いて、以下の接着試験を行なった。結果を表-1に示した。

【0022】接着試験

1)接着作業

軟鋼板試験片（日本テストパネル社製 1.6×25×100mmサイズ）の接着面をNo.150のサンドペーパーで研磨後、アセトンで清拭して準備した。軟鋼板に接着剤を塗布し、プライマー処理又は未処理の6-ナイロン試験片と接着面積12.5×25mmで張り合わせ、クリップ圧締下に120℃、60分間温風循環式乾燥器内で養生した。

【0023】2)接着強度試験

接着剤の試験片を室温迄冷却後、IS-5000引張り試験機（島津製作所製）にて引張り速度50mm/minで引っ張って、引っ張り剪断接着強さを測定した。

【0024】比較のために一般式(1)の化合物に変えて、ハロゲン化されていないアルキルフェノール・ホルムアルデヒド縮合物を用いた場合、及びプライマー処理を行なわないで、それぞれ上記接着剤を用いて同様にし、上記と同材料を接着し、引っ張り剪断接着強さを測定し、結果を表-1に示した。

【0025】ここで使用した接着剤は、田岡化学工業株式会社製のポリアミド硬化型二液型エポキシ接着剤であり、主剤と硬化剤を決められた割合で混合後に使用した。

主剤/硬化剤=100/50

" 100/30

*5 L-6；テクノダインL-6（田岡化学工業株式会社製）

*6 HT-12；テクノダインHT-12（田岡化学工業株式会社製）

【0027】

【表-1】

	本発明プライマー			ポリアミド 硬化型エポ キシ接着剤	引っ張り 剪断強さ (kg/cm ²)
	P化合物	溶剤	P化合物濃度		
実施例 1	P-1	THF*2	5 (%)	L-6 *5	190
実施例 2	P-1	"	5	HT-12 *6	185
実施例 3	P-1	MEK*3	5	HT-12	180
実施例 4	P-2	THF	5	L-6	195
実施例 5	P-2	IPA*4	5	L-6	192
比較例 1	タッキロール 201 *1	THF	5	L-6	55
比較例 2	"	"	"	HT-12	58
比較例 3	未処理			L-6	27
比較例 4	未処理			HT-12	25

【0028】実施例6～7、比較例3

実施例1～5と同様にして化合物P-2及びピロガロールを併用して、表-2に示したプライマーを調整した。

同様にして6-ナイロン試験片（日本テストパネル社製

2.5×25×100mmサイズ）の表面に調整済の

プライマーを刷毛にて塗布し、100℃、30分間温風 30

循環式乾燥器内で乾燥した。このプライマーを塗布した*

*6-ナイロン試験片を用いて、以下の接着試験を行なった。結果を表-2に示した。

【0029】なお、表-2中の記号は、表-1と同様の意味を有する。

【0030】

【表-2】

	本発明プライマー			ポリアミド 硬化型エポ キシ接着剤	引っ張り 剪断強さ (kg/cm ²)
	P化合物	溶剤	P化合物濃度		
実施例 6	P-2 ピロガロール	THF*2	3.7 (%) 1.3	L-6	205
実施例 7	P-2 ピロガロール	THF*2	4.0 1.3	L-6	200
比較例 3	ピロガロール	THF*2	5	L-6	159